

METHOD FOR REFINING ZINC

Patent Number: JP4052291
Publication date: 1992-02-20
Inventor(s): NAGATA HIDEKI; others: 02
Applicant(s):: AKITA SEIREN KK
Requested Patent: ☐ JP4052291

Application Number: JP19900162267 19900620

Priority Number(s):

IPC Classification: C25C1/16 ; C22B19/32 ; C25C1/00

EC Classification:

Equivalents:

Abstract

PURPOSE: To increase the efficiency of refining of zinc, to reduce the cost and to improve the working environment by recovering oxygen generated on the anode in a process for electrolyzing zinc and effectively utilizing the oxygen in various processes for refining zinc.

CONSTITUTION: An electrolytic cell is divided with a diaphragm to form a cathode chamber and an airtight anode chamber and the cathode is rotated. Zinc is electrolyzed in the cell and zinc deposited on the surface of the rotating cathode is separated and recovered. An anolyte-gaseous oxygen mixture discharged from the anode chamber is subjected to vapor-liq. separation and the gaseous oxygen is recovered and used in at least one of a process for producing oxygen enriched air for roasting a zinc sulfide concentrate, a process for oxidizing and removing manganese in a zinc electrolytic soln., a process for oxidizing a soln. prepd. by leaching zinc from residue obtd. by leaching zinc and a process for leaching zinc from a zinc sulfide concentrate under pressure. Almost all of the pure oxygen is relatively simply recovered without a loss and can effectively be utilized. Maintenance work necessary for the anode is relieved and the pollution of the working environment by mist of an electrolytic soln. contg. free sulfuric acid is remarkably reduced.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑫ 公開特許公報(A) 平4-52291

⑬ Int.Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成4年(1992)2月20日

C 25 C 1/16
C 22 B 19/32
C 25 C 1/00A 6919-4K
7619-4K
A 6919-4K

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全14頁)

⑮ 発明の名称 亜鉛製錬法

⑯ 特 願 平2-162267

⑰ 出 願 平2(1990)6月20日

⑱ 発 明 者 永 田 秀 樹 秋田県秋田市土崎港北5丁目3番59-A9-1号

⑲ 発 明 者 岡 本 秀 則 大分県北海部郡佐賀関町大字関208番地2 西古宮1A-205

⑳ 発 明 者 船 木 功 秋田県秋田市飯島穀丁14番27号

㉑ 出 願 人 秋田製錬株式会社 東京都中央区八重洲1丁目5番3号

㉒ 代 理 人 弁理士 浅賀 一樹

明 細 書

1. 発明の名称

亜鉛製錬法

2. 特許請求の範囲

(1) 電解工程において陽極で発生する酸素を回収し、該酸素を亜鉛製錬の諸工程で有効活用することを特徴とする亜鉛製錬法。

(2) 電解槽を隔壁で仕切って陰極室と気密陽極室とを形成し、回転駆動される陰極からは該陰極表面に電解析出した亜鉛を分離回収し、上記気密陽極室から排出される陽極液と酸素ガスとの混合物を気液分離して酸素ガスを回収し、該酸素ガスを硫化亜鉛精鉱の焙焼用酸素富化空気製造工程、亜鉛電解液中のマンガン酸化除去工程、亜鉛浸出残渣の再浸出後液の酸化処理工程ならびに硫化亜鉛精鉱の加圧浸出工程のうち少なくとも一つの工程に使用することを特徴とする亜鉛製錬法。

3. 発明の詳細な説明

(イ) 技術分野

本発明は、亜鉛の電解製錬法に関し、詳しくは

亜鉛電解製錬の電解工程における陽極で発生する酸素を回収し、該酸素を亜鉛製錬の諸工程で有効活用する亜鉛製錬法に関するものである。

(ロ) 従来技術

従来から亜鉛製錬の主要な方法として電解製錬法が実施されているが、その方法の概要は次の通りである。

原料となる亜鉛含有量が50%前後の硫化亜鉛精鉱を焙焼炉で空気を吹き込んで酸化焙焼し、亜硫酸ガスとなった硫黄分は硫酸として回収する。

一方、該焙焼工程で酸化物となった亜鉛とその他の金属類は亜鉛電解工程から繰返される遊離硫酸を含む電解尾液等で浸出され、該浸出液は電解に先立ち、亜鉛電解に有害な銅、コバルト、ニッケル、カドミウム、ゲルマニウム、アンチモン等が亜鉛末等で精浄化される。

しかる後、この清浄な硫酸亜鉛溶液を電解原液として、電解工程において亜鉛の電解採取が実施される。

また、上記浸出工程において発生する浸出残渣

中には原料中の亜鉛が約10%のほか、銅の約半分、金、銀、鉛等の全量が未溶解分として含有されているので、更にこの浸出残渣を適当な方法で処理して、これらの有価金属類を回収する。

さて、この亜鉛電解工程においては、一般に第7図に示すように、角型の方が開放タイプの電解槽34が多数用いられ、陰極板35として複数枚のA2板を電解槽34内の電解液36中に垂直に浸漬させて配し、この陰極板35と交互に陽極板37として鉛系合金板を電解液中に垂直に浸漬させ、400~600 A/m²の電流密度で電解を行ない、陰極板35表面に亜鉛を48時間前後板状に電解析出させる。

この際、陰極板35での主反応は亜鉛の電析反応であるが、副反応として水素が発生し、陰極電流効率を低下させる。また、陽極板37においては、主反応として亜鉛1モルの電解析出に対して0.5モルの酸素が発生し、また副反応として電解液中に1~5 g/l存在する二価のマンガンイオンの二酸化マンガンの陽極酸化反応などが起こ

電流密度、添加剤などの諸条件が適当に選ばれて実施されるが、通常電解電力原単位は3000~3800 kWh/t程度である。

さて、48時間前後電解し、亜鉛を板状に電析させた陰極板35は電解槽34からホイストクレーンなどの運搬装置を用いて適当枚数単位で引揚げ、これを自動剥取機などの剥取設備へ運搬する。ここで、陰極板35の上に電解析出した亜鉛板は剥取り回収され、陰極板35は再び電解槽34へ繰返される。

一方、陽極板37は定期的(20日間前後)に電解槽34から陰極板35と同様の方法で引揚げられ、陽極板37上に電解液36中から上記陽極酸化反応によって析出成長した二酸化マンガンスケールをアノードクリーニングマシンなどによって除去後、再び電解槽34へ繰返される。

また、上記の二酸化マンガンスケールの一部は自重などにより陽極板37の板上から剝離・落下し、電解槽34の底部に逐次蓄積して来るので、電解槽34内に交互に懸垂されている陰極板35

る。

また、電解時間の経過に伴って、陰極側から成長する好ましくないヒゲ状あるいはコブ状の電析物や、他方陽極側から成長する上記の二酸化マンガンのスケール等により、陰・陽両極板間が架橋されると電解電流が短絡し、陰極電流効率を低下させる。

亜鉛の電解法において、電気亜鉛1トンを製造するのに要する電力、即ち電解電力原単位は次の(1)式で表わされる。

$$W = (820 \times V t) / \eta \cdots (1)$$

W: 電解電力原単位 (kwh / t)

V t: 電解槽電圧 (volt)

η : 陰極電流効率 (0 < η < 1)

従って、電解電力原単位を低減するには、電解槽電圧(V t)を小さくし、陰極電流効率(η)を大きくすればよい。

実際の操業においては、電解電力原単位が最小となるような電解条件、即ち電極間距離や亜鉛濃度、遊離硫酸濃度などの電解液組成、電解液温、

と陽極板37の底部に接触しないように、定期的に電解槽底から真空吸引等の方法によって除去する。

上記のような従来技術において、亜鉛電解技術の逐次的進歩に伴って、極板の大型化、電解槽の大型化、マテリアルハンドリングの自動化などが積極的に進められ、効率の向上や省力化等にかんがりの成果をあげている。

例えば、極板の大型化については、俗称「スーパージャンボ」と呼ばれる1枚当りの有効面積3 m²程度のものが問題なく使用され、また電解槽の大型化については、1槽当り上記スーパージャンボサイズの陰極板と陽極板が各々100枚前後のものまで実用化され、更にこれらにマテリアルハンドリング機械や剥取機、アノードクリーニングマシンなどの自動化と相まって、生産の効率化、スペースの効率化、諸設備投資額の低減および省力化等に多大の効果をもたらしてきた。

しかしながら、更に極板を大型化するについては、上記の各種装置のトラブルによる極板の破損

等の場合、人力で処理する必要が生じた際のほぼ限界のサイズあるいは重量に近づきつつあり、また電解槽を更に大型化するについても、電解槽内の電解液の流動状態を均一にすることが困難となり、ひいては電解反応の不均一、電着状態の不均一となるので限界に近い。

以上のようなことから、従来技術のこれまでの進歩の延長線上での飛躍的な進歩は望めないのが現状である。

更に、以上のような状況を踏まえた上で、従来技術においてはいくつかの問題点があった。

その第1は、陽極において多量に発生する酸素が回収されずに大気中に放出されていることである。その理由は、酸素を回収する場合、基本的に電解槽の構造そのものを上方開放タイプから密閉タイプに変更する必要があり、電解槽の構造が複雑になり、その分設備投資額が嵩むこと、また上記陰極板や陽極板の定期的な引揚げや、電解槽底部からの二酸化マンガンスケールの排出などの作業をどのように処置するか等が複雑に絡み合い、

とである。

最近、社会的に冷房、空調、エレクトロニクス機器の増加で電力需要が増える傾向にあり、しかも昼間の最大需要が突出する傾向が顕著になっているため、最大電力と平均電力消費の格差が拡大しており、電力設備全体の利用率が悪化している。このため、電力会社はエネルギー利用効率の改善、即ち電力ピーク抑制を目的として夜間の電力料金を昼間に比べて安く設定する時間帯別料金制度を実施している。

従って、電力を電力会社からの買電で賄っている亜鉛製錬所においては、極力夜間の安い電力を使用して生産を行ない、生産原価の低減に努めている。

ところで、亜鉛の電解においては、上記のように陰極にアルミニウム板、陽極に鉛系合金の異種金属板を使用しており、電解槽内に両極板を入れたまま電解電流を停止すると、電解槽で電池が形成されて逆起電力が発生するため、陰極ではアルミニウム板上に電析した亜鉛の再溶解が起こり、

簡単な解決策は見い出せなかった。

更に、酸素を回収した場合、その利用先が亜鉛製錬システム中であれば、経済的メリットは大きい。発生酸素量に見合う適当な利用先が見当たらなかった。

次に、その第2は、上記酸素ガスの大気放出に伴ない、遊離硫酸を含む亜鉛電解液のミストが大気中に浮遊拡散し、作業環境が汚染されることである。この酸ミストによる作業環境汚染を抑制するために、大豆粕などの起泡剤を電解液に添加して、電解槽内の電解液面に泡の層を形成させる方法が一般的に行なわれているが、充分ではない。

また、エアカーテン方式で電解槽の液面上の片側から浮遊している酸ミストをファンで吸込み、反対側から新鮮な空気をファンで送り込む方法が提案されているが、電解工場内の電解槽群の広いスペースをカバーするには多大の動力費を必要とする等、充分な方法ではない。

その第3は、夜間電力利用率、即ち全電力使用量に対する夜間電力使用量の比率に限界があるこ

陰極電流効率が低下する。

また、陽極では、鉛の陽極酸化反応により表面に形成されている二酸化鉛の安定した層の硫酸鉛への還元反応に引き続いて、硫酸鉛の電解液中への溶解反応が起こり、電解液中の鉛濃度が上昇し、結果的に陰極板上の電析亜鉛中の鉛含有量が増加し、製品の純度が低下するほか、陽極板の寿命が短くなるなどの弊害が生ずる。

生産原価低減化対策としての電力単価の高い昼間は電解電流を停止するため、通電停止後に迅速に電解槽内から電解液をドレンし、上記の弊害を防止しなければならないが、電解液量が意外に多く、ドレンにかなりの時間を要するほか、ドレンした電解液を一時的に貯めておく貯槽の容量も全ての電解槽からの電解液を合わせると極めて大きくなるので、実行は極めて困難であった。

従って、従来技術においては、電力単価の高い昼間は陰極からの亜鉛の再溶解反応が起こらない技術的に可能な最低通電流、例えば電流密度に換算して 50 A/m^2 前後で操業を行ない、一方電

力単価の安い夜間は整流器の定格能力いっぱいの例えば500A/m²前後でフル操業を行ない、極力夜間電力利用率を高めて、生産原価の低減を目指す傾向にある。

しかしながら、上記のような方法による夜間電力利用率の改善にはおのずから限界がある。

その第4は、従来技術においては電解時間の経過に伴って成長する好ましくないヒゲ状あるいはコブ状の電析物や、他方陽極側から発生した二酸化マンガンスケール等により、陰・陽両極間が架橋されると、電解電流が短絡して陰極電流効率が低下するため、陰・陽両極間の間隔は上記のような弊害が許容される限度までしか短縮できず、電極間距離に係る電解液の抵抗分、即ち電解電圧ひいては電解電力原単位の低減には限界があった。

(ハ) 発明の開示

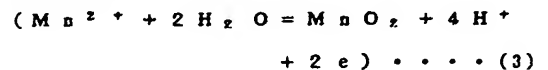
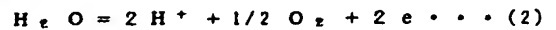
本発明は上記のような問題点を解決するためになされたものであって、電解工程において陽極で発生する酸素を回収し、該酸素を亜鉛製錬の諸工

程で有効活用することとを特徴とする亜鉛製錬法であり、より詳細には電解槽を隔壁で仕切って陰極室と気密陽極室とを形成し、回転駆動する陰極からは該陰極表面に析出した亜鉛を分離回収し、前記気密陽極室から排出される陽極液と酸素ガスとの混合物を気液分離して酸素ガスを回収し、該酸素ガスを硫化亜鉛精鉱の焙焼用酸素富化空気製造工程、亜鉛電解液中のマンガン酸化除去工程、亜鉛浸出残渣の再浸出後液の酸化処理工程および硫化亜鉛精鉱の加圧浸出工程のうち少なくとも1つの工程に使用することとを特徴とする亜鉛製錬法を提供するものである。

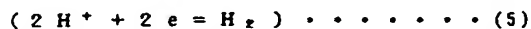
次に、本発明法を詳細に説明する。

亜鉛の電解工程における電解槽内での反応は、次の(2)、(3)、(4)、(5)、および(6)式によって示される。

陽極反応

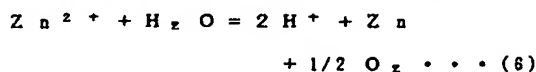


陰極反応



上記(2)、(3)式は陽極反応、(4)、(5)式は陰極反応であり、(2)式、(4)式が各極での主反応であり、(3)、(5)式は副反応を示している。

従って、全体として(6)式によって示される。



即ち、陰極に亜鉛が1モル電解析出すると、同時に陽極に0.5モルの酸素が発生する。

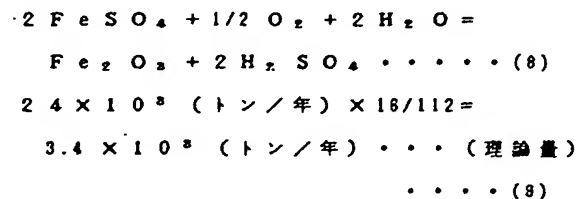
ここで、年間で15万トンの電気亜鉛を生産する亜鉛製錬所とした場合、具体的に酸素の発生量は上記(6)式から次のように算出される。

$$15 \times 10^4 \text{ (トン/年)} \times [(O_2/2) / Zn] \\ = 3.7 \times 10^3 \text{ (トン/年)} \cdots (7)$$

次に、上記発生酸素を回収した場合の亜鉛製錬システムの中での利用先については、これまで発生酸素量に見合う適当な利用先が見当らなかった。

例えば、亜鉛製錬システムの中で酸素が使用されている箇所として、浸出残渣処理工程におけるヘマタイト法と称される溶液中に溶けている原料中の鉄を加圧反応釜(オートクレーブ)を用いて酸化鉄として除去するプロセスがある。

該プロセスにおいて、年間15万トンの電気亜鉛を生産するためには、30万トンの原料精鉱が必要であり、該原料中には8%の鉄が含まれているので、原料中の全鉄量は 2.4×10^3 トン/年となる。ヘマタイト法において、この全鉄量を除去するために使用される酸素量は次記の(8)式により算出される。



$$3.4 \times 10^3 \text{ (トン/年)} \times 1.35 \text{ (ファクター)} \\ = 4.6 \times 10^3 \text{ (トン/年)} \cdots (\text{実績量}) \cdots (10)$$

即ち、ヘマトイト法で用いられる酸素量は 4.6×10^3 トン/年であり、上記の発生酸素量 3.7×10^3 トン/年の12%にすぎない。

近年、非鉄金属製錬分野特に銅製錬において、空気に酸素を富化したいわゆる酸素富化空気を用いて、炉の処理能力を向上させる方法が提案され効果を上げている。

亜鉛製錬は焙焼・硫酸工程、浸出・淨液工程、電解工程および浸出残渣処理工程に大別され、これらの処理工程中で生産能力上焙焼・硫酸工程がボトルネックの場合には、上記同様に酸素富化空気を用いることにより焙焼炉の原料処理能力を向上させ、ひいては全体の生産能力を向上させることができる。

この方法は、亜鉛製錬においてはまだ一般的でないが、比較的少ない設備投資額で済み、社会情勢により亜鉛の需要が旺盛となって価格が高くなれば、高価な液体酸素の購入あるいは酸素プラントを併設しても、十分に経済的メリットが見込めるのである。

が増すので、この対応が必要となる。

従って、酸素富化空気の酸素の富化程度にはおのずから限度があり、酸化富化空気中の酸素濃度としては23%が好ましい。

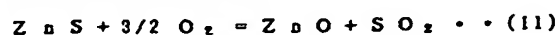
即ち、酸素濃度23%の酸素富化空気を使用した場合は、酸素濃度21%の空気と比較して同容積中で酸素量として $23/21 = 1.1$ 倍となり、上記(11)式の反応式からも分るように、1.1倍の原料処理が可能となる。

かくして、年間で15³トンの電気亜鉛を生産する亜鉛製錬所をベースにすると、年間で1割、即ち 1.5×10^3 トンの電気亜鉛の生産能力増が図れ、この場合の酸素の使用量は下記のような。

$$\begin{aligned} & 1.5 \times 10^3 \text{ (トン/年)} \times 3/2 \text{ O}_2 / \text{Zn} \\ & = 1.1 \times 10^3 \text{ (トン/年)} \cdots \text{(理論量)} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & 1.1 \times 10^3 \text{ (トン/年)} \times 1.2 \text{ (ファクター)} \\ & = 1.3 \times 10^3 \text{ (トン/年)} \cdots \text{(実績量)} \end{aligned} \quad \cdots (12)$$

亜鉛製錬において、焙焼炉内での反応は次の(11)式により示される。



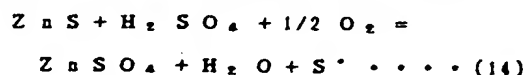
即ち、酸素量に見合った原料(硫化亜鉛精鉱)が処理されるが、この酸素は炉内に吹き込まれる空気から供給される訳であり、即ち流動焙焼炉の炉底から空気を吹き込み、炉内で原料を流動させながら上記(11)式の反応を右へ進行させるが、(11)式の反応は発熱反応であるため、いったん反応が開始されると燃料は全く必要とせず、原料は連続的に炉の中間レベルのフィードノズルから炉内に装入され、反応が終了した焼鉱は炉の適当なレベルから連続的に炉外へ排出される。炉内温度は約950度を保持するように、炉内に冷却コイルを配設する方法で制御される。

ところで、酸素富化空気を使用する場合は、発熱量が多くなるので、冷却(熱交換)の増強が必要となるほか、炉の頂部から排出される亜硫酸ガスを含む排ガスの温度が高くなり、排ガス系統で炉の次に配設された排熱回収用ボイラーの熱負荷

即ち、亜鉛精鉱の焙焼工程で酸素富化空気用として使用される酸素の量は 1.3×10^3 トン/年であり、年間で15万トンの電気亜鉛を生産する場合の酸素発生量 3.7×10^3 トン/年の35%となる。

更に、近年原料処理工程に従来の焙焼・硫酸工程に加えて、直接加圧浸出法という方法を組合わせる複合亜鉛製錬システムが注目されている。

この方法の概要は、加圧反応釜(オートクレーブ)を用い、原料の硫化亜鉛精鉱を下記(14)式に示す基本反応に従い、酸素加圧下で焙焼工程を経ることなく直接的に硫化亜鉛精鉱中の亜鉛分を硫酸亜鉛として溶液中に浸出するものである。



(14)式からわかるように、原料中の硫黄は単体硫黄として溶液中から分離回収される。

従って、この方法は既存の亜鉛製錬システムの生産能力の増強を図る場合、既存の焙焼・硫酸工程の増強に限界があるときに、焙焼炉あるいは硫

酸工場といった大型の設備を新たに建設する必要がなく、設備投資額が少なくて済むといった利点を有するものである。

しかしながら、全体の電気亜鉛の生産量に対する直接加圧浸出法の導入割合には、以下の点で限度がある。

即ち、原料の硫化亜鉛精鉱中には亜鉛の他に各種の元素が含まれており、その内でフッ素、塩素といったいわゆるハロゲン元素は従来の焙焼工程においては揮発ガス化し、焙焼炉からの亜硫酸ガスを含む排ガス中に移行し、その後スプレー塔などの排ガス洗浄工程において洗浄液中に吸収され、この洗浄液を廃水処理工場へブリードオフすることにより、ハロゲン元素の系内液中への蓄積は防止される。

しかしながら、直接加圧浸出法においては、ハロゲン元素は亜鉛と共に浸出液中に溶けてくるため、系内液中のハロゲン元素の濃度レベルが上昇し、例えばフッ素濃度が 10 mg/l 以上となると、電解工程において陰極板上に電解析出した亜

鉛板の剥離が困難となり、操業に支障を来す。

また、塩素濃度が 100 mg/l 以上というような高濃度になると、鉛合金陽極板の腐食が促進され、陽極板の寿命が短くなるなどの弊害を生ずる。

従って、系内液中から電気透析法その他による脱ハロゲン元素のプロセスを新たに付加する場合を除いて、これらの弊害が顕著にならない程度に直接加圧浸出法の割合は限定される。

具体的には、全体の電気亜鉛の生産量に対する直接加圧浸出法の割合は、通常約 20% で操業される。

ここで、上記のように年間 15 万トンの電気亜鉛を生産する亜鉛製錬所をベースとすると、直接加圧浸出法を導入することで、比較的少ない設備投資額で年間 2 割、即ち 3 万トンの電気亜鉛の生産能力増が図れることになる。

この場合の酸素の使用量は、以下のように算出される。

$$30 \times 10^3 \text{ (トン/年)} \times 1/2 \text{ O}_2 / Z n =$$

$$7.4 \times 10^3 \text{ (トン/年)} \cdots \cdots \text{(理論量)} \\ \cdots \cdots (15)$$

$$7.4 \times 10^3 \text{ (トン/年)} \times 2 \text{ (ファクター)} = \\ 15 \times 10^3 \text{ (トン/年)} \cdots \cdots \text{(実績量)} \\ \cdots \cdots (16)$$

亜鉛精鉱の直接加圧浸出法において使用される酸素の使用量は 15×10^3 トン/年であり、年間で 15 万トンの電気亜鉛を生産する際に発生する酸素量 37×10^3 トン/年の 40% となる。

次に、発生酸素の利用先の1つとして亜鉛製錬システム中の系内液中からのマンガンの除去が挙げられる。

即ち、原料の硫酸亜鉛精鉱中には 0.15% 前後のマンガンが含まれており、このマンガンは焙焼工程、浸出・浄液工程を経た後の電解原液（液の性質から中性液ともいう）中では 2 価のマンガンイオンとして存在する。このマンガンイオンは電解工程において陽極酸化による二酸化マンガンの等になり、この二酸化マンガンのスケールは電解時間の経過とともに陽極板から成長して相対する陰極

に達し、あるいは陽極板から剥離したものが陰極と架橋し、電解電流が短絡して陰極電流効率を低下させるほか、陽極板が溶損して陽極板の寿命を縮め、溶解した鉛イオンの一部が陰極に析出し、電析亜鉛中の鉛含有量が高くなるなどの製品の品質低下を来す。

また、陽極板表面での二酸化マンガンのスケールが厚くなればなるほど電気的抵抗が増加し、電解槽電圧が上昇し、結果として電解電力原単位を上昇させる。

従って、好ましくは電解工程に先立って電解原液中からマンガンを除去し、このような弊害を許容できるレベルまで下げておくのがよい。これは、電解原液中にオゾン吹き込み 2 価のマンガンイオンを二酸化マンガンのまで酸化して分離・除去する方法で達成される。その反応は次の(17)式に示す通りである。



上記反応で使用するオゾンは通常無声放電法に

よって製造されるが、製造されるオゾン濃度は一般に空気原料で4~5%、酸素原料で6~8%であるが、オゾン発生機の冷却効果が高めることで、酸素原料の場合に、14%のオゾンも製造できる。

いずれにせよ、上記電解工程で発生する酸素を回収・利用（無声放電法によりオゾンを製造する）することにより、新たに酸素プラントを建設することなく、オゾンを効率良く製造することでオゾンの製造原価を低減化することができる。

上記のような方法で亜鉛製錬システム中の系内液中からマンガンを除く場合の酸素の使用量は、年間で15万トンの電気亜鉛を生産する亜鉛製錬所をベースとすると、以下のように算出される。

ここで原料の硫化亜鉛精鉱量は年間30万トン、マンガン含有量は0.15wt%とし、一方酸素を原料とした無声放電法により製造されるオゾン濃度は10%で、オゾンによる2価のマンガニイオンの二酸化マンガンへの酸化反応率は100%と

(40%)

の4つの使用工程で回収酸素量の98%以上が有効活用される。

以上列記したように、近年の亜鉛製錬における技術的な進展に伴ない、注目されている数種のプロセスを組合わせた複合亜鉛製錬システムにおいては、発生酸素量に見合う酸素の利用先が充分にあり、酸素回収の意義が大きなものであることが分る。

次に、陽極から多量に発生する酸素を回収するためには、基本的に電解槽の構造が複雑になる分、電解槽1槽当りの設備費が高むため、できるだけ電流密度を上げて生産効率を高めることにより電解槽数を少なくすることが、設備投資額もさることながら、省メンテナンス・省スペースの観点から有利である。

高電流密度電解への対応として一般にいくつかの方法が採られてきたが、例えばパルス又は周期的反転電流の採用あるいは電解液中の陰極に電解析出させる目的金属イオン濃度を高める等の方法

する。

$$30 \times 10^4 \text{ (トン/年)} \times 1.5 \times 10^{-2} \times 0.1 / 100 = 0.38 \times 10^3 \text{ (トン/年)} \quad \cdots (18)$$

オゾンの使用量は 0.38×10^3 トン/年であり、オゾンを製造するための酸素使用量は $0.38 \times 10^3 \times (1/0.10) = 3.8 \times 10^3$ (トン/年)であり、年間で15万トンの電気亜鉛を生産する際に発生する酸素量 37×10^3 (トン/年)の11%に相当する。

以上、年間15万トンの電気亜鉛を生産する亜鉛製錬所を具体例として、電解工程において発生する酸素を回収した場合の亜鉛製錬システム中で、の主な利用先について説明した。即ち、

- ・硫化亜鉛精鉱の焙焼用酸素富化空気製造工程 (35%)
- ・亜鉛電解液中のマンガン酸化除去工程 (11%)
- ・亜鉛浸出残渣の再浸出後液の酸化処理工程 (12%)
- ・硫化亜鉛精鉱の加圧酸浸出工程

である。

これらの方法によっても、勿論工業的な亜鉛の電解精錬法における電流密度を高めることができるが、従来の $400 \sim 600 \text{ A/m}^2$ の電流密度を 1000 A/m^2 以上の高電流密度に高めるには限界があった。

この対策として、本発明者らは試験・研究を重ねた結果、陰極板を回転させるかあるいは電解槽内で電解液を強制循環させ、電解液と陰極板の相対移動速度を 0.5 m/sec 以上、好ましくは 1 m/sec 以上にするにより、電解液中の亜鉛イオンの陰極への物質移動が促進され、従来の電流密度である $400 \sim 600 \text{ A/m}^2$ よりもはるかに高電流密度の 1000 A/m^2 以上で好ましい電析形態の電析亜鉛を得る方法を見出し、工業的な亜鉛の電解製錬法において発生する酸素を回収するための基本的条件を整えることができたのである。

ところで、高電流密度電解においては、生産効率は高まり、設備投資額や省メンテナンス、省ス

ベースの点で有利ではあるものの、反面電解槽電圧は電流密度に比例して上昇し、電解電力原単位には不利となる。

ここで、電解電力原単位 W (kwh / t) は電解槽電圧 V_t (volt) と陰極電流効率 η ($0 < \eta < 1$) により上記 (1) 式で示され、更にこの電解槽電圧 V_t は次記の (18) 式に示すように分解できる。

$$V_t = \alpha + \beta \cdot i = \alpha + (\beta_1 + \beta_2 + \beta_3) \cdot i \quad (18)$$

α : 理論分解電圧 + 過電圧 (volt)

β : オーム抵抗の総和 ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)

β_1 : 電解液のオーム抵抗

β_2 : アノードスケールのオーム抵抗

β_3 : 接触部分と導体部分のオーム抵抗

i : 電流密度 (A / cm^2)

上記の関係式から、高電流密度電解において、電解電力原単位の上昇を極力抑えるための数種の方法がある。

その第1は、電解工程に先立ち、上記の方法で

れるため使用できなかったのである。

その第2は、 β_1 に係る抵抗、即ち電解液のオーム抵抗を低減することである。この方法としては、電極間距離の短縮と亜鉛濃度や遊離硫酸濃度などの電解液組成の変更等がある。

まず、電極間距離の短縮については、上記電解原液中からのマンガンの除去と、陰極板を回転させて成長した樹枝状電析物をスクレーパで脱落させることを組み合わせることにより、陰極と陽極との短絡が防止でき、従来に比べて大幅に電極間距離を短縮することができるのである。

その具体例としては、後記の実施例1に示すように、ニカワ等の添加剤を電解液に適量添加し、亜鉛を板状に電析させることを目的として電解を行ない、電解時間の経過に伴って稀に陰極側から成長する好ましくないヒゲ状あるいはコブ状の電析物を電解槽内の陰極室に固定された簡単なパーティプのスクレーパにより、陰極板を回転させることと組み合わせることによって脱落させるとか、あるいは後記の実施例2に示すように、ニ

電解原液からマンガン除去し、電解工程において陽極板上での二酸化マンガンスケールの生成および成長を無視できる程度にまで抑制し、 β_2 に係る抵抗、即ちアノードスケール (二酸化マンガンスケール) のオーム抵抗を低減することである。

更に、このことにより、二酸化マンガンの架橋による陰極電流効率の低下、陽極板の溶損、電析亜鉛中の鉛含有量の増加などの弊害や、陽極板の定期的 (20日間) な二酸化マンガンスケールのクリーニングのための引揚げおよび電解槽底部からの二酸化マンガンスケールの排出作業をなくすることができる。

また、陽極材料として鉛系合金板に代わり、酸素過電圧の低いチタン基体に白金族元素の酸化物をコーティングしたいわゆる DSE 陽極を使用することができ、上記 α に係る過電圧を 0.5 ボルト前後低減することができる。これは、DSE 陽極板上に二酸化マンガンスケールが生成してカバーされると、本来の酸素過電圧を下げる機能が失わ

カワ等の添加剤を使用せずに亜鉛を樹枝状に電析させることを目的として電解し、逐次陰極から樹枝状に伸びて来る電析物を上記と同様なスクレーパにより陰極板を回転させることとの組合わせによって脱落させ、陰極室底部から連続的に脱落した電析物を排出し回収するなど、板状あるいは樹枝状いずれかの好ましい電析形体の電析亜鉛を得ることができる。

以上述べたように、高電流密度電解ならびに電極間距離の短縮により、電解槽数の低減や電解槽容積の縮小化ができ、設備投資額が抑えられるほか、電解槽内の電解液の容量が圧縮減少されるため、電力単価の高い昼間に電解電流を停止し、通電停止後できる限り迅速に電解槽内から電解液をドレンすることができ、夜間電力利用率を更に向上させることで生産原価の低減を図ることができる。

次に、電解液組成の変更については、陽極と陰極との間を隔膜で仕切り、陽極液と陰極液の組成を変えることで達成できる。

即ち、上記したその第1 (電解液からのマンガソンの除去) とその第2 (電解液のオーム抵抗の低減) の方法を組合わせることで、電解槽内で陽極側からの二酸化マンガンスケールの発生・成長および脱落や陰極側からの樹枝状電析物の成長防止が図れるので、これらに係る隔膜のスケールによる目詰まりや樹枝状電析物による破損などが防止でき、長期間の隔膜の使用ができるのである。

ここで、電解液の電導度は次記の(20)式により表わされる。

$$K = -0.00190 \cdot [Zn] + 0.00143 \cdot [H_2SO_4] + 0.00489 \cdot [T] + 0.0878 \quad \dots (20)$$

K : 電導度 (S/cm)

[Zn] : 亜鉛濃度 (g/l)

[H₂SO₄] : 遊離硫酸濃度 (g/l)

[T] : 電解液温度 (℃)

即ち、亜鉛濃度が低く、遊離硫酸濃度および電解液温度が高い方が電導度は良くなる。

従って、隔膜で仕切られた亜鉛の電析反応とは

る。

次に、本発明を実施するための電解槽の一例について、その概要を説明する。

第1図は本発明に係る電解槽を主体とする全体的フローを示す説明図であり、第2～4図はそれぞれ本発明に係る電解槽の側面、平面、正面を示す原理説明図である。

第1～4図において、1は長形状箱型電解槽であり、該電解槽1は隔膜5により中央部が陰極室6、外側部が陽極室4となるように仕切られており、該陽極室4には下部から陽極液8を供給するための陽極液供給口24と上部から陽極液8と発生した酸素9の気液混合物を排出するための陽極液排出口25とを備え、陽極3と隔膜5と絶縁体電解槽壁28により気密に形成され、該排出口25は排出された気液混合物を酸素9と陽極液8とに分離する機能を有する陽極液タンク21に連結されている。

該陽極液タンク21で分離された酸素9は各利用先工程へ送られ、陽極液8は陽極液循環ポンプ

直接関係のない陽極室の陽極液については、亜鉛のフリーな遊離硫酸濃度が200～400g/lの電導度の良好な電解液組成が好ましい。

また、亜鉛の電析反応と関係のある陰極室の陰極液については、陰極電流効率と電導度との兼ね合いから亜鉛濃度が60～90g/lが好ましく、遊離硫酸濃度は電解液(中性液)中の亜鉛濃度約160g/lから逆算すると100～150g/lとなる。

更に電解液温度については、陽極液、陰極液ともに高電流密度電解においては、電導度の関係から高い方が好ましいが、電解槽ならびに配管材料などの耐熱性等から40～70℃が好ましいのである。

本発明に使用する隔膜の種類としては、陽イオン交換膜、中性膜、陰イオン交換膜等のいずれでも良く、適宜選択すればよい。中性膜は比較的成本が安い点で有利であるが、電気抵抗値や機械的強度などの物理的性質を含めて、機能と寿命とランニングコスト等を総合的に勘案して決定す

22、ストレーナ23を介して陽極液ヘッドタンク20に送液され、陽極液供給口24から陽極室4へ供給される。

一方、隔膜5で仕切られた電解槽1中央部の陰極室6には、その底部に陰極液7を連続的に供給する陰極液供給口26を、また該室6上側壁部に陰極液7を連続的に排出する陰極液排出口27が設けられ、該陰極室6中央部には略半分を陰極液7中に浸漬させながら該陰極液7面と垂直方向に回転駆動する円盤型陰極2が装着されている。

該円盤型陰極2の中央部は回転軸10により軸着され、該回転軸10は電解槽壁28に設けられた軸受29に軸支され、一方端部のブーリを介して減速装置30に連結されている。

円盤型陰極2はアルミニウム板型であり、該円盤外周部と回転軸10に軸着された中央接液部は絶縁シート12によりマスキングされている。更に、該円盤型陰極2の両面に近接してスクレーパ11が設けられ、該陰極板2両面に電析した亜鉛を剝離し回収する。

上記回転軸10の他方端には接触リング33が軸着され、該接触リング33は通電ブラシ32を介して整流器19のマイナス側に導通されており、一方電解槽1の側部に設けられた陽極3には陽極端子31を介して整流器19のプラス側に導通されている。

陰極液7は電解原液タンク18から陰極液タンク15に送液され、液組成や温度等が調整された後、供給ポンプ14、ストレーナ13を介して陰極液供給口26から陰極室6に供給され、電解後に陰極液排出口27から排出されて上記陰極液タンク15へ送液される。

第5～6図は本発明を実施する別の電解槽の原理説明図であり、陰極2は回転型ドラム陰極40であり、隔膜5で仕切られた陰極室6の陰極液7中に該ドラム40全体が浸漬されて水平回転しながらドラム表面の陰極板面に樹枝状に亜鉛を電析させ、これをスクレーパ11で掻き落し、陰極室6底部に設けられた排出口41より樹枝状電析亜鉛を連続的に排出・回収する。

実施例1

第2～4図に示す電解槽を主体とし、第1図に示す本発明を実施するための装置を使用し、亜鉛を陰極板に板状に電析させる目的で、下記に示すような電解条件で2時間電解試験を行なった。

電解条件：

陽極材質：1% Ag 含有 Pb 板

陰極材質：Al 板

陰極有効面積：130 cm²

陰極板回転数：100 r.p.m.

陰極液と陰極板の相対移動速度：

0.4～0.8 m/秒

陽極と隔膜間との距離：5 mm

陰極と隔膜間との距離：5 mm

隔膜の種類：中性膜（Grace 社製・

Daresic 250）

電解液温度：60℃

陰極液循環量：1.7 l/分

陽極液循環量：0.4 l/分

電解時間：2時間

この場合、実施例2に示すように該陰極40の表面を絶縁性のテフロンテープ等でマスキングし、該テフロンテープに穿孔して陰極としての有効面積を適宜に選定し、樹枝状亜鉛が電析し易くしてもよい。

また、第5～6図に示す電解槽の場合は、陰極室も気密型にできるので、発生する水素も回収できるのである。

本発明は上記のように構成されており、陽極液8と陰極液7との組成が全く異なり、陽極液8は隔膜5で仕切られた陽極室4を中心とした回路（第1図参照）で循環され、陽極室4で発生する酸素9を完全に回収し、一方陰極液7は陰極室6を中心とした回路で循環され、電解原液、電解液および電解尾液等で電解液組成を調整して陰極室6で電解され、上記形状等の回転陰極板上に電析し、板状あるいは樹枝状亜鉛として電解採取されるのである。

次に、本発明を実施例により説明する。

(二) 実施例

ニカワ添加量（陰極液添加剤）：60 g/t

—陰極亜鉛

炭酸ストロンチウム添加量（陽極液添加剤）

：1 Kg/t —陰極亜鉛

電流密度（Dk）：5000 A/m²

なお、電解液は陰極液としてA電解工場の実験室からの電解原液を予備電解し、亜鉛：75 g/l、遊離硫酸：125 g/l、マンガン：3 g/lの組成液を使用し、陽極液としては市販の1級濃硫酸を水で希釈して遊離硫酸：300 g/lの純硫酸液を使用した。

その結果、陰極板に板状に電析した陰極亜鉛の表面状態は良好であり、該電析陰極亜鉛中の不純物含有量は、鉛：3 ppm、カドミウム：3 ppm、鉄：2 ppm、銅：1 ppm および錫：1 ppm 以下であり、高品質のものであった。

また、電解電力原単位：3570 kWh/t であり、陽極として鉛系合金板を使用し、かつ従来法の約10倍の高電流密度（5000 A/m²）電解を行なったにもかかわらず、従来法と比べて通

色がなく、満足できるものであった。

これは、電解槽電圧が4.14voltと比較的低く抑えられ、また陰極電流効率(95%)の改善によるものであると思考される。

更に、陽極室からは純粋な酸素を損失することなく、ほぼ100%回収することができた。

実施例2

第5~6図に示すような実施例1とは異なる電解槽を使用し、亜鉛を樹枝状にドラム型陰極に電析させる目的で、陰極液にニカワを添加せずまた陽極液に鉛イオンの除去剤としての炭酸ストロンチウムを添加することなく、実施例1と同様な方法と電解条件で試験を行なった。

ただし、陰極は陰極液浸漬部全表面を絶縁性のテフロンテープでマスキングした後、そのテフロンテープに直径4mmの孔を陰極浸漬部全体に対して均一かつ孔占有面積比率を22%となるように設け、該穿孔部だけが陰極として有効に作用し、目的とする樹枝状亜鉛が電析し易くした。また、電流密度は陽極換算(DA)で5000A/

m²で試験した。

その結果、陰極亜鉛は樹枝状に成長し、陰極室に設けられたパーティプのスクレーバによって連続的に掻き落され、電解槽底部から連続的に排出・回収された。

樹枝状の電析亜鉛中の不純物含有量は、鉛:8ppm、カドミウム:3ppm、鉄:3ppm、銅:2ppm、および錫:1ppm以下であり、炭酸ストロンチウム無添加にもかかわらず、鉛の低い樹枝状電析亜鉛が得られた。

また、電解電力原単位も3770kwh/tであり、電解槽電圧:4.23volt、陰極電流効率:92%で、実施例1と同様に満足できる結果であった。

更に、陽極室からは純粋な酸素をほぼ100%完全回収することができたほか、陰極室から少量発生する水素も気密型陰極室であるため回収することができた。

(ホ) 発明の効果

本発明は上記のように構成されているので、次

のような利点がある。

a) 電解槽の陽極室と陰極室とが隔壁で仕切られ陽極室上部が密閉されているので、純粋な酸素を比較的簡単に損失なくほぼ完全回収することができる。

b) 回収した酸素により電解原液中のマンガンを予め除去することができるので、陽極板の定期的な二酸化マンガンスケールクリーニングのための引揚げや電解槽底からの該スケールの排出作業がなくなるので、陽極に関するメンテナンス作業が軽減される。

c) 陽極室で発生する酸素がほぼ完全に回収されるので、遊離硫酸を含む電解液ミストの大気中への放散がなくなり、従って作業環境汚染が著しく減少する。

d) 陽・陰両極室が隔壁で仕切られているので、陽極液中に溶解した溶存酸素が陰極に達して還元されるとか、陰極に電析した亜鉛が再溶解される等の弊害が皆無となり、陰極電流効率が著しく向上する。

e) 陽・陰両極室が隔壁で仕切られているので、陽極板として鉛系合金を使用しても、溶解度積の関係で陽極液中へ微量溶出する鉛イオンの陰極への到達を最小限に抑えられるので、電析亜鉛の品質が向上し、しかも陽極液中の鉛イオンを沈積させるための炭酸ストロンチウムの添加量が低減されるので、コストの低廉化となる。

f) 本発明法により回収される酸素を複合亜鉛製錬システム内でほぼ完全に有効活用することができて極めて有意義であり、本発明は画期的な亜鉛製錬法である。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明に係る電解槽を主体とする全体フローを示す説明図、第2図は本発明に係る電解槽の側面説明図、第3図は本発明に係る電解槽の平面説明図、第4図は本発明に係る電解槽の正面断面説明図、第5図は本発明に係る別の電解槽の平面説明図、第6図は本発明に係る別の電解槽の正面断面説明図、第7図は従来の上面解放型の電解槽の斜視図である。

符号説明

- 1 - 電解槽 2 - 回転円盤型陰極 3 - 陽極
4 - 陽極室 5 - 隔膜 6 - 陰極室 7 - 陰極液
8 - 陽極液 9 - 発生酸素 10 - 回転軸
11 - スクレイバ 12 - 絶縁シート
13 - ストレーナ 14 - 陰極液供給ポンプ
15 - 陰極液タンク 16 - 電解尾液
17 - 電解原液添加ポンプ
18 - 電解原液タンク 19 - 整流器
20 - 陽極液ヘッドタンク 21 - 陽極液タンク
22 - 陽極液循環ポンプ 23 - ストレーナ
24 - 陽極液供給口 25 - 陽極液排出口
26 - 陰極液供給口 27 - 陰極液排出口
28 - 電解槽壁 (絶縁体) 29 - 軸受
30 - 減速駆動装置 31 - 陽極端子
32 - 通電ブラシ 33 - 接触リング
34 - 従来型電解槽 35 - 従来型陰極板
36 - 電解液 37 - 従来型陽極板
38 - 電極ビーム 39 - 絶縁体
40 - 回転型ドラム陰極

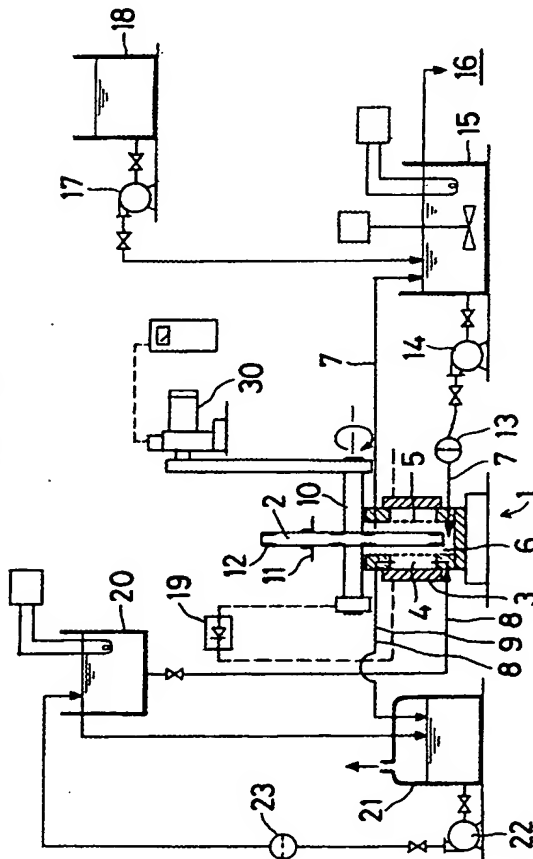
- 41 - 電析物排出口 42 - 水素ガス排出口
43 - 密封軸受装置

特許出願人 秋田製錬株式会社

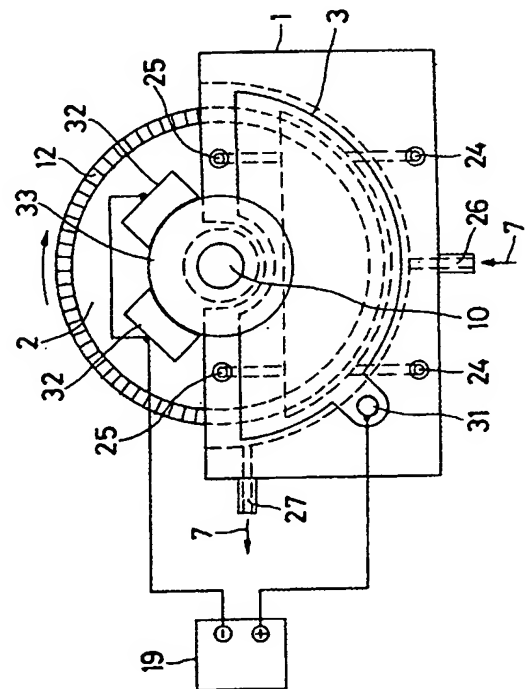
代理人 弁理士 浅賀 一 樹



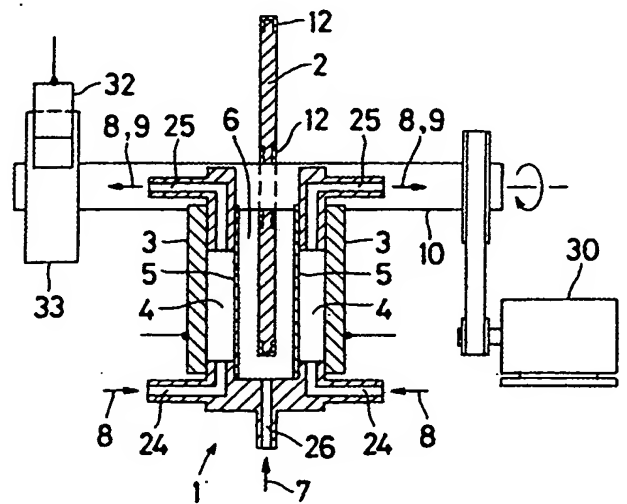
第1図



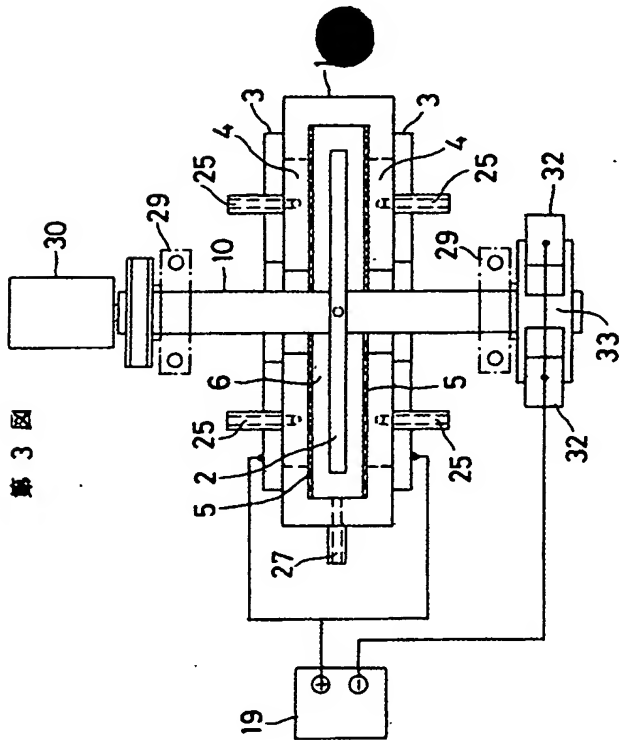
第2図



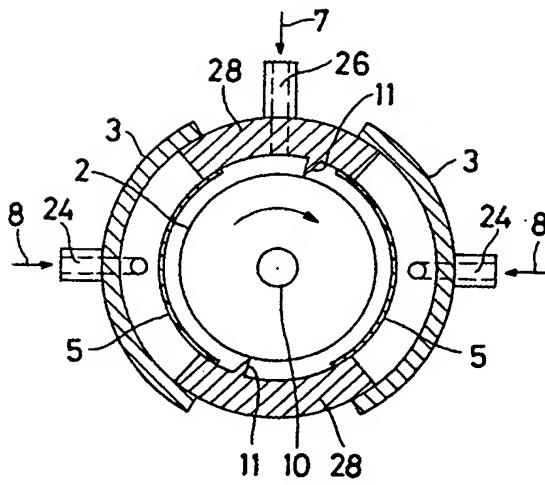
第 4 図



第 3 図



第 5 図



第 6 図

